

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239149

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.Cl.

C08F110/06  
// C08F 4/654

(21)Application number : 04-334979

(71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC

(22)Date of filing : 24.11.1992

(72)Inventor : ASANUMA TADASHI  
FUJIKAGE ICHIRO  
KIMURA SHIGERU  
UCHIKAWA SHINRYU

## (54) PRODUCTION OF HIGHLY FLUIDIC POLYPROPYLENE RESIN FOR INJECTION MOLDING

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject resin with high elongation at break, suitable for injection molding by multistage polymerization of propylene using a stereoregular catalyst with the respective stages differing in hydrogen concentration from one another.

CONSTITUTION: The objective resin can be obtained by (A) multistage polymerization using a stereoregular catalyst with the respective stages differing in hydrogen concentration from one another, (B) polymerization using a catalyst with solid catalytic component being a Ti compound treated with a halogenated compound (pref. a carbon halide), or (C) polymerization under addition of an oxygen-contg. compound (pref. organic acid ester). This resin has the following characteristics: (1) melt flow index:  $\geq 10$ ; and (2) in the molecular weight distribution curve determined by gel permeation chromatography (GPC) expressed by rectangular coordinates with the ordinate representing elution and the abscissa with natural logarithm of molecular weight, the curve is divided into high-molecular weight, low-molecular weight, and medium molecular weight regions around its peak and  $M_w/M_n$  in the high-molecular weight region approximated by Gaussian distribution from this distribution, is  $\geq 6$ .

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 24.11.1992

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.08.1996

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-239149

(43)公開日 平成5年(1993)9月17日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 110/06	M J F	9053-4 J		
// C 0 8 F 4/654	M F G	9053-4 J		

審査請求 有 発明の数 1(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-334979	(71)出願人	000003126
(62)分割の表示	特願昭59-51018の分割		三井東圧化学株式会社
(22)出願日	昭和59年(1984)3月19日		東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
		(72)発明者	浅沼 正
			大阪府高石市取石三丁目4-1-133
		(72)発明者	藤隠 一郎
			大阪府高石市取石三丁目4-1-144
		(72)発明者	木村 茂
			大阪府高石市綾園二丁目14-1-26
		(72)発明者	内川 進隆
			大阪府高石市東羽衣六丁目21-4
		(74)代理人	弁理士 山下 稔平

(54)【発明の名称】 高流動性射出成形用ポリプロピレン樹脂の製造方法

(57)【要約】

【構成】 立体規則性触媒を用いて重合を多段階で行い各段の重合を水素濃度を変えて行うか、或いはハロゲン化合物で処理して得たチタン化合物を固体触媒成分とする触媒を用いて重合するか、或いは重合の際に含酸素化合物を添加して重合することによって、メルトフローインデックス(MFI)が10以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定して縦軸を溶出量で、横軸を分子量の自然対数で表わした分子量分布曲線のピーク位置を中心として高分子量域、低分子量域、中間領域にわけ、高分子量域をガウス分布で近似した時のMw/Mnが6.0以上である破断時の伸びの大きい高流動性ポリプロピレン樹脂を製造する方法。

【効果】 本発明の製造方法で得られるポリプロピレン樹脂は射出成形用ポリプロピレンとして成形時の流動性に優れ、しかも得られた成形物の破断時の伸びが大きいという優れた特性を有するものであり、工業的に価値のあるものである。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 立体規則性触媒を用いて重合を多段階で行い各段の重合を水素濃度を変えて行うか、或いはハロゲン化合物で処理して得たチタン化合物を固体触媒成分とする触媒を用いて重合するか、或いは重合の際に含酸素化合物を添加して重合することによって、メルトフローインデックス(MFI)が10以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定して縦軸を溶出量で、横軸を分子量の自然対数で表わした分子量分布曲線のピーク位置を中心として高分子量域、低分子量域、中間領域にわけ、高分子量域をガウス分布で近似した時の $M_w/M_n$ が6.0以上である破断時の伸びの大きい高流動性ポリプロピレン樹脂を製造する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はメルトフローインデックスが10以上の高流動性でしかも破断時の伸びの大きい射出成形用ポリプロピレン樹脂の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ポリプロピレンは剛性に優れしかも軽量であることから、多くの用途に用いられており、さらに近來省資源、省エネルギーのため樹脂の高流動性化及び成形物の薄肉化が計られている。

【0003】ポリプロピレン樹脂を高流動性化するために分子量を下げるのが最も簡便であり、プロピレンを重合してポリプロピレンを得る際に水素などの連鎖移動剤を添加して分子量を下げるか、或いは、有機過酸化物などのラジカル発生剤と加熱混合して分子量を下げる方法によって高流動性化することが知られている。

【0004】しかしながら上記のような方法で単に分子量を低下させてポリプロピレン樹脂を高流動性化させると、得られた樹脂の破断時の伸びが極めて小さくなり、そのため実際に成形物とした時の実用上の強度が劣る結果となっている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は高流動性でしかも破断時の伸びが大きいポリプロピレン樹脂の製造方法を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、立体規則性触媒を用いて重合を多段階で行い各段の重合を水素濃度を変えて行うか、或いはハロゲン化合物で処理して得たチタン化合物を固体触媒成分とする触媒を用いて重合するか、或いは重合の際に含酸素化合物を添加して重合することによって、メルトフローインデックス(MFI)が10以上であり、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)で測定して縦軸を溶出量で、横軸を分子量の自然対数で表わした分子量分布曲線のピーク位置を中心として高分子量域、低分子量域、中間領域にわけ、

高分子量域をガウス分布で近似した時の $M_w/M_n$ が6.0以上である破断時の伸びの大きい高流動性ポリプロピレン樹脂を製造する方法に関する。

【0007】本発明のポリプロピレン樹脂の製造方法としては、通常重合条件、即ち気相部の水素濃度を一定とし一定濃度で重合して得たポリプロピレンの分子量分布を測定し、後述の方法で分子量分布曲線を三分割して高分子量側の境界点の分子量を求め、その分子量より大きい分子量域にピークをもつような分子量分布曲線となる如き分子量のポリプロピレンを得るための重合条件が設定される。通常は気相部の水素濃度及び重合温度の条件を設定すればよい。本発明のポリプロピレン樹脂はこうして定められた水素濃度と重合温度の2つの条件(必要ならばさらに高分子量のポリプロピレンを得る条件を加えて)を同一重合系でたとえば水素濃度を変えて乍ら二段重合を行うことによって得られる。目安としてより高分子量のポリプロピレンの全重合体に対する割合は30wt%以下、通常30wt%ないし5wt%となる様に重合が行われる。

【0008】他の好ましい方法としては高分子量域の分子量分布の大きい重合体を与える触媒系を用いることである。多くの優れた触媒系がすでに知られているが、それぞれの触媒系について得られたポリプロピレンがどのような分子量分布をもっているかは知られていないため、すべての触媒系について明らかにできないが比較的高分子量域の分子量分布が広いポリプロピレンを与える触媒系としては、ハロゲン化合物、特にハロゲン化炭化水素でチタン化合物を処理した固体触媒成分をチタン成分として用いる場合、或いは、重合の際に含酸素化合物特に有機酸エステルとか、ケトン化合物を用いる場合は理由は明確ではないが、高分子量域の分子量分布の広い重合体得られる傾向がある。特に高分子量域の分子量分布の広い重合体を与える触媒系としてハロゲン化マグネシウムをハロゲン化炭化水素、含酸素化合物で処理して得た担体にハロゲン化チタンを担持して得た活性チタン触媒と、有機アルミニウム化合物及び有機酸エステルからなる触媒系が挙げられる。上記のように比較的高分子量域の分子量分布の広い重合体を与える触媒系を用いた場合には、一定の重合条件例えば気相部の水素濃度及び重合温度を一定に維持して重合を行っても本発明の製造方法で目的とするポリプロピレン樹脂が得られる。

【0009】要するに、本発明のポリプロピレン樹脂の製造方法は、(i) 立体規則性触媒を用いて重合を多段階で行い各段の重合を水素濃度を変えて行うか、(ii) ハロゲン化合物で処理したチタン化合物をチタン成分とする触媒を用いて重合するか、(iii) 重合の際に含酸素化合物を添加して重合するか、又は(iv) ハロゲン化マグネシウムをハロゲン化炭化水素、含酸素化合物で処理して得た担体にハロゲン化チタンを担持して得た活性チタン触媒と、有機アルミニウム化合物及び有機酸エステルか

らなる触媒系を用いて重合することによって、メルトリローインデックス(MFI)が10以上であり、ゲルパーミューションクロマトグラフィー(GPC)で測定して縦軸を溶出量で、横軸を分子量の自然対数で表わした分子量分布曲線のピーク位置を中心として高分子量域、低分子量域、中間領域にわけ、高分子量域をガウス分布で近似した時のMw/Mnが6.0以上である破断時の伸びの大きい高流動性ポリプロピレン樹脂を製造する方法である。

【0010】本発明で製造されるポリプロピレン樹脂としては、ポリプロピレン樹脂本来の特徴である高剛性であるために比較的高立体規則性のポリプロピレンであることが必要である。立体規則性の程度としては例えば造粒前のパウダー状態でソックスレー抽出器を用いて沸騰n-ヘプタンで10時間抽出した時

$$\frac{\text{抽出残パウダー重量}}{\text{抽出前パウダー重量}} \times 100 (\%)$$

で算出した沸騰n-ヘプタン抽出残率(II)が70%以上～98.0%未満のポリプロピレン又はプロピレンと少量の例えばエチレン、ブテン-1、ヘキセン-1との共重合体であることが好ましい。98.0%以上では、耐衝撃性が不良となり好ましくない。

【0011】本発明においてMFIは、ASTM D1238に従って230℃で測定してg/10min単位で表わした値であり、MFIが10以下では流れ性が不良であり、射出成形の際の成形サイクルの短縮、射出圧力の低下などの省エネルギーの効果が実現できない。MFIの範囲は好ましくは15～100である。

【0012】本発明においてGPCは135℃で1, 2, 4-トリクロロベンゼンを溶媒として用い、例えば昭和電工株式会社製Shodex A-80M(商品名)を2本連結したカラムを用いて測定され、溶出量は屈折率の差として測定される。

【0013】本発明におけるMw/Mnは以下のようにして算出される。第1図に示すように横軸を分子量の自然対数で表わし、縦軸を溶出量で表わした分子量分布曲線を三分割し高分子量域の分子量分布曲線についてガウス分布に近似して求める。

【0014】分子量分布をガウス分布で近似する方法は例えばJournal of Chromatographic Science vol. 20 June 1982, 252に詳細に説明してある。即ち、分子量分布曲線を下式で近似する：

$$Y = Y_m \cdot \exp \left[ - \frac{(X - X_m)^2}{2 S^2} \right]$$

Y：分子量の自然対数(ln(分子量)) Xの時の高さ、

Y<sub>m</sub>：ピーク分子量の自然対数(ln(ピーク分子量))

X<sub>m</sub>の時の高さ又は三分割した時の境界点に一致するように算出したピーク高さ、

$$S = \sqrt{(\ln(\text{重量平均分子量}) / \text{数平均分子量})}$$

上記によって重量平均分子量/数平均分子量、即ちMw

/Mnが算出される。

【0015】本発明において上記測定法で測定算出された高分子量域のMw/Mnが6.0以上であることは破断時の伸びを大きく保つために必要であり、6.0未満では例えばASTM D 638-64Tで測定される破断時の伸びが200%以下、特にIIが90%以上の高立体規則性ポリプロピレンでは100%以下となり好ましくない。高分子量域のMw/Mnが破断時の伸びに大きな影響を与える様子を第2図に示す。第2図にはMFIが17～20でIIが96%の(プロピレンを単独重合した)ポリプロピレンに関してMw/Mnが6のところ破断時の伸びが大きく変化することが示されている。

【0016】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明をさらに説明する。実施例及び比較例において物性は次の方法で測定した値である：

MFI (g/10min)	ASTM D1238
引張り降伏強さ (kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM D638-64T
破断時の伸び (%)	ASTM D638-64T
曲げ剛性度 (kg/cm <sup>2</sup> )	ASTM D747-63
アイゾット衝撃強さ (ノッチ付)	ASTM D256-56

MFIは230℃で、その他の物性は射出成形機で8cm×16cm×2mmの射出成形シートを製造し23℃で測定した。

【0017】実施例1～3及び比較例1～2

実施例及び比較例で用いた触媒は次の通りであった：

触媒(A)： 塩化マグネシウム20g、オルソ酢酸エチル1ml及び1, 2-ジクロロエタン4mlを共粉碎したものに4塩化チタンを接触処理し、次いでn-ヘプタンで洗浄する操作を3回繰り返して得た活性チタン触媒；  
触媒(B)： 市販の高活性三塩化チタン触媒、丸紅ソルヴェー社製TBN-05(ロット番号)をそのまま使用。

【0018】実施例及び比較例で用いた重合条件は次の通りであった：

重合条件(i)： 上記活性チタン触媒(A)2g、トリエチルアルミニウム6ml、ジエチルアルミニウムクロライド8.5ml及びp-トルイル酸メチル4mlからなる触媒を用い、プロピレン自身を媒体とする塊状重合において、水素濃度を実施例1では7.0vol%の一定に、実施例2では10.1vol%の一定に維持し(表1中では前段重合の欄に記載してある)、1m<sup>3</sup>の重合機を用いて75℃で重合し、次いでイソプロパノールで触媒を失活させた後プロピレンで40℃で3回洗浄してポリプロピレンを得た。ポリプロピレンの収量は活性チタ

ン触媒1g当たり約20000gであった。

【0019】重合条件(ii)： 上記活性チタン触媒(B)100g及びジエチルアルミニウムクロライド800mlからなる触媒を用い、n-ヘプタンを媒体として全圧10kg/cm<sup>2</sup>・ゲージ、70℃で重合した。この際比較例1では水素濃度を21.0vol%の一定に維持し(表1中では前段重合の欄に記載してある)、実施例3では前段重合で水素濃度3.0vol%で全重合体量の8重量%を重合させ、後段重合で水素濃度25.0vol%で全重合体量の92重量%を重合させ、また、比較例2では前段重合で水素濃度15.0vol%で全重合体量の20重量%を重合させ、後段重合で水素濃度22.0v

ol%で全重合体量の80重量%を重合させ、2時間の重合の後メタノールで触媒を失活させ、その後水で繰り返し洗浄し、n-ヘプタン層を濾過によって除去してポリプロピレンを得た。

【0020】上記の重合条件(i)及び(ii)で得たパウダーを乾燥した後、フェノール系抗酸化剤(パウダーの重量基準で0.2%)及びステアリン酸カルシウム(パウダーの重量基準で0.1%)を加えて造粒し、次いで射出成形シートを作り物性を測定した。その結果を表1に示す。

【0021】

【表1】

	重 条 件	触 媒	Mw/Mn の値 全体／高分 子量域	前段重合	後段重合	パウダー物性		MF I	シ ー ト 物 性			
				水素濃度vol% 重合割合% 極限粘度数*	水素濃度vol% 重合割合% 極限粘度数*	極限粘 度数**	II		引張り 降伏強 さ	破断時 伸び	曲げ 剛性度	アイゾ ット衝 撃強度
実 施 例	1 (i)	(A)	6.0/10.0	7.0 — —	— — —	1.43	96.5	21.0	380	680	14500	0.4
	2 (i)	(A)	5.8/9.0	10.1 — —	— — —	1.20	96.2	48.0	385	590	14500	0.4
	3 (ii)	(B)	8.5/12.0	3.0 8 4.3	25.0 92 1.18	1.43	96.1	23.5	370	500	13800	0.4
比 較 例	1 (ii)	(B)	5.8/5.0	21.0 — —	— — —	1.35	96.4	30.2	375	58	14000	0.3
	2 (ii)	(B)	6.5/5.2	15.0 20 1.40	22.0 80 1.28	1.30	96.5	35.0	380	85	14000	0.3

\* 135℃テトラリン溶液で測定し加成性が成立するとして算出。

\*\* 135℃テトラリン溶液で測定。

【0022】

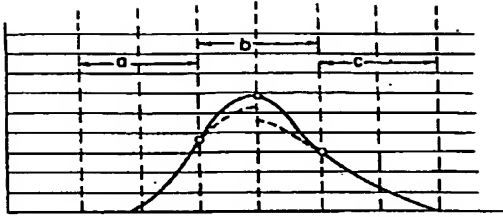
【発明の効果】本発明の製造方法で得られるポリプロピレン樹脂は射出成形用ポリプロピレンとして成形時の流動性に優れ、しかも得られた成形物の破断時の伸びが大きいという優れた特性を有するものであり、工業的に価値のあるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】分子量分布曲線及びその分割法を示す図面でありaは高分子量域、bは中間量域、cは低分子量域を示す。

【図2】高分子量域のMw/Mnと破断時の伸びの関係を示すグラフでありMw/Mn=6.0のところを破線で示している。

【図1】



【図2】

